Über

ω, ω'-diarylierte Fettkohlenwasserstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Johannes Wollemann
aus Gandersheim.

Göttingen 1913.

Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner).

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 1912.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen lieben Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Göttingen von April 1911 bis August 1912 auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Borsche ausgeführt.

Ich erlaube mir, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Borsche für seine liebenswürdige Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung und Theoretisches 1

I. Darstellung von ω, ω′-Diaryl-äthylenen und -paraffinen aus ω, ω′-diarylierten Ketonen 4

II. Darstellung von ω, ω′-diarylierten Diäthylenen und Paraffinen aus ω, ω′-Diaryl-diketoparaffinen 11

III. Ueber die Eigenschaften der neu dargestellten Kohlenwasserstoffe 13

Experimenteller Teil 17

I. ω, ω′-Diphenylparaffine aus ω, ω′-diphenylierten Ketonen 17

a) 1, 5-Diphenylpentan 17

1. aus Dibenzalaceton 17

2. aus Cinnamalacetophenon 21

1, 5-Di-R-hexylpentan 24

b) 1, 7-Diphenylheptan aus 1, 7-Diphenylhepten-3-on . 25

c) 1, 9-Diphenylnonan aus Dicinnamalaceton . . . 28

II. ω, ω′-Diphenylparaffine aus ω, ω′-Diphenyldiketoparaffine 30

a) Versuche zur Darstellung von 1, 6-Diphenylhexan aus 1, 6-Diphenylhexan-1, 6-dion 30

b) 1, 8-Diphenyloctan aus 1, 8-Diphenyloctan-1, 8-dion 33

c) 1, 10-Diphenyldecan aus 1, 10-Diphenyldecan-1, 10-dion 36

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548101_0162

Einleitung.

Von ω, ω'-Diphenylparaffinen mit normaler Kohlenstoffkette waren bis zur neuesten Zeit nur die niederen Homologen mit nicht mehr als vier Methylengruppen bekannt, nämlich:

Diphenylmethan $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5$,
Diphenyläthan oder Dibenzyl $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$,
Diphenylpropan $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$,
Diphenylbutan $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$,

Kohlenwasserstoffe, welche auf verschiedenen Wegen wiederholt dargestellt und eingehend untersucht sind, während es für die höheren Glieder der Reihe bisher an geeigneten Darstellungsweisen fehlte.

Ich unternahm es daher auf Anregung von Herrn Professor Dr. Borsche, neue allgemein anwendbare Methoden zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen der Formel $Ar(CH_2)_x Ar$ bezw. $Ar(CH_2)_x Ar'$ ausfindig zu machen.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen dienten mir einerseits ω, ω'-diarylierte Monoketone,

Dibenzylaceton $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$,
Phenyl[δ-phenyl-n-butyl]-keton $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$,
1,7-Diphenyl-heptan-3-on $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$,
1,9-Diphenyl-nonan-5-on $(C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2CO$,

Körper, welche sich, wie Borsche[1]) kürzlich gezeigt hat, bequem aus den einfach und mehrfach ungesättigten Ketonen mit gleicher Kohlenstoffzahl nach der Paal-Ambergerschen Reduktionsmethode darstellen lassen, anderseits Diketone von der allgemeinen Form $C_6H_5 . CO . (CH_2)_x . CO . C_6H_5$,

ω, ω′-Dibenzoylbutan $C_6H_5 . CO . (CH_2)_4 . CO . C_6H_5$,
ω, ω′-Dibenzoylhexan $C_6H_5 . CO . (CH_2)_6 . CO . C_6H_5$,
ω, ω′-Dibenzoyloctan $C_6H_5 . CO . (CH_2)_8 . CO . C_6H_5$,

Verbindungen, wie sie zuerst von Auger[2]) und L'Etaix[3]) beschrieben und letzthin von Borsche und Veckenstedt[4]) näher untersucht sind. Zu ihrer Gewinnung geht man aus von den entsprechenden zweibasischen Säuren (Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure), deren Chloride mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach Friedel-Krafts kondensiert werden.

Beide Methoden ergänzen sich aufs beste, da nach der ersten ω, ω′-diarylierte Paraffine mit einer ungeraden, nach der zweiten solche mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der aliphatischen Kette zugänglich sind. Für die Besprechung meiner Versuche ergibt sich demnach folgende Einteilung:

I. ω, ω′-diarylierte Kohlenwasserstoffe aus ω, ω′-diarylierten Monoketonen.
   a) Diphenylpentan $C_6H_5 . (CH_2)_5 . C_6H_5$,
   b) Diphenylheptan $C_6H_5 . (CH_2)_7 . C_6H_5$,
   c) Diphenylnonan $C_6H_5 . (CH_2)_9 . C_6H_5$.

---

1) Ber. **44** 2594 (1911); Ber. **45** 52 (1912).
2) A. ch. (6) **22** 361 (1891).
3) A. ch. (7) **9** 309 (1896).
4) Veckenstedt, Diss., Göttingen 1911.

II. ω, ω′-diarylierte Kohlenwasserstoffe aus ω, ω′-Diaryldiketonen.

a) Diphenylhexan,
b) Diphenyloctan,
c) Diphenyldecan [1]).

III. Eigenschaften der neuen ω, ω′-Diphenylkohlenwaserstoffe.

---

1) Über das Diphenyldecan befindet sich eine kurze vorläufige Mitteilung Ber. **44** 3185 ff. (1911).

Theoretischer Teil.

I. ω, ω'-Diarylparaffine aus ω, ω'-Diarylketonen.

a) 1, 5-Diphenylpentan $C_6H_5 . (CH_2)_5 . C_6H_5$.

Zur Darstellung des Diphenylpentans benutzte ich zwei verschiedene Ausgangsmaterialien, Dibenzalaceton $C_6H_5 . CH : CH . CO . CH : CH . C_6H_5$ und Cinnamalacetophenon $C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CO . C_6H_5$.

Borsche[1]) hat bereits nach der Paalschen Methode das Dibenzalaceton zu Dibenzylaceton reduziert und gezeigt, daß dies Verfahren sehr viel bessere Ausbeuten liefert als die früher ausgearbeiteten Darstellungsmethoden[2]). Dabei treten, wenn auch nur in geringer Menge, verschiedene Nebenprodukte auf, deren Bildungsbedingungen sich bisher noch nicht genauer angeben lassen.

Borsche hat ein solches vom Schmelzpunkte 126° zu isolieren vermocht, isomer mit einem von Harries und Gollnitz[3]) bei der Reduktion von Benzalbenzylaceton mittels Natriumamalgam gewonnenen Körper $C_{24}H_{34}O_2$ vom Schmelzpunkt 171—172°. Ich erhielt zwei Substanzen, von welchen die eine durch Zusammensetzung und Schmelzpunkt sich mit dem Produkte von Harries und Gollnitz identisch erwies. Die andere schmilzt

1) Ber. **45** 49 (1912).

2) v. Pechmann und Dünschmann, A. **261** 187 (1891); Fichter und Schieß, Ber. **34** 1999 (1901); Harries und Gollnitz, A. **330** 234 (1904).

3) Harries und Gollnitz, A. **330** 235 (1904).

bei 207—208° und gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensive (tiefviolette) Färbung, zeigt also das für viele α, β-ungesättigte Ketone charakteristische Verhalten. Es stellte sich in der Tat bei der Analyse heraus, das sie vier Wasserstoffe weniger besitzt, als die bei 171—172° schmelzende Substanz. Erteilt man dieser mit Harries die Formel

$$C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$$

$$C_6H_5 . \dot{C}H . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . C_6H_5,$$

so wird für jene die Formel

$$C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . CH : CH . C_6H_5$$ [1])

$$C_6H_5 . \dot{C}H . CH_2 . CO . CH : CH . C_6H_5$$

sehr wahrscheinlich.

Im Anschluß hieran sei schließlich noch auf eine kürzlich erschienene Abhandlung Paals[2]) hingewiesen, der bei der stufenweisen Hydrierung des Dibenzalacetons das Auftreten verschiedener Körper vom Schmelzpunkte 196°, 189°, 220° beobachtete.

Die Vermutung lag nahe, daß das Auftreten dieser Nebenprodukte durch das Vorhandensein zweier Äthylenbindungen in α, β-Stellung zum Karbonyl, d. h. durch das im Dibenzalaceton vorhandene sehr reaktionsfähige „System gekreuzter Doppelbindungen“ verursacht werde. Ich versuchte deshalb, ihre Bildung zu verhindern, indem ich folgendermaßen verfuhr:

Benzalaceton wurde nach Paal mit Wasserstoff gesättigt und so das Benzylaceton[3]) in quantitativer Ausbeute erhalten.

1) Ein Isomeres dieses Körpers haben gleichfalls aus Dibenzalaceton Ciamician und Silber, Ber. **42** 1389 (1909) auf photochemischem Wege erhalten, allerdings scheinbar in sehr unreinem Zustande, da sie den Schmelzpunkt von 125—135° angeben.

2) Ber. **45** 2227 (1912).

3) Dieses Keton ist schon verschiedentlich dargestellt, so von

Dieses wurde mit Benzaldehyd zu Benzal-benzylaceton $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ kondensiert und letzteres aufs neue mit $H_2 + Pd$ geschüttelt.

Ich erhielt so das Dibenzylaceton in der Tat ohne irgendwelche Nebenprodukte.

Dibenzylaceton ließ sich ohne Schwierigkeit in den Dibenzylisopropylalkohol (1,5-Diphenylpentan-3-ol) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHOH.CH_2.CH_2.C_6H_5$ überführen. Ebenso glatt verlief die Wasserabspaltung mittels Chlorzink und die Reduktion des 1,5-Diphenyl-Δ^2-penten $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.CH_2.C_6H_5$ zu Diphenylpentan, so daß sich die Darstellung des ω, ω'-Diphenylpentans auf diesem Wege folgendermaßen formulieren läßt:

$$C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_2CHOH.CH_2.CH_2.C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.CH_2.C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5.$$

Die Umwandlung des Cinnamalacetophenons in das entsprechende Keton, das Phenyl-[δ-phenyl-n-butyl]-keton $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$ verlief in der schon von Borsche[1]) beschriebenen Weise. Aus dem

---

L. Ehrlich[2]), O. R. Jackson[3]), Guareschi und Conti[4]) und von Harries und G. Eschenbach[5]). Keine der von diesen Autoren angewandte Methoden lieferte aber mehr als 30% der theoretisch zu erwartenden Ausbeute.

1) Ber. **45** 48 (1912).
2) A. **187** 15 (1877).
3) Ber. **14** 890 (1881).
4) C. 1901 I, 581.
5) Ber. **29** 385 (1896).

beim Rektifizieren des Rohketons zurückbleibenden Harze vermochte ich in geringer Menge eine kristallisierte Substanz zu isolieren, die sich jedoch durch ihren unscharfen Schmelzpunkt (sie verflüssigte sich innerhalb 20°) als ein Gemisch verschiedener Körper erwies. Für eine eingehendere Untersuchung reichte mein Material nicht, doch glaube ich mit einiger Sicherheit annehmen zu dürfen, daß infolge der drei konjugierten Doppelbindungen des Cinnamalacetophenons $C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . C : O . C_6H_5$ hier wiederum neben den monomolekularen gesättigten bimolekulare Verbindungen entstanden waren.

Die Reduktion des Ketons zum sekundären Alkohol lieferte befriedigende Ausbeuten. Bei der Wasserabspaltung aus letzterem dagegen wird die Ausbeute an 1,5-Diphenyl-Δ^1-penten $C_6H_5 . CH : CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$ stark beeinträchtigt durch eine Eigenschaft, durch welche sich das neue Äthylen von seinem Isomeren, dem aus Dibenzylisopropylalkohol entstandenen 1,5-Diphenyl-Δ^2-penten, sehr auffallend unterscheidet, nämlich durch seine große Polymerisationsfähigkeit. Es stimmt darin mit anderen Δ^1-Phenyläthylenen, vor allem mit dem einfachsten Vertreter dieser Körperklasse, dem Styrol $C_6H_5 . CH : CH_2$, überein, welches bekanntlich äußerst leicht in ein glasiges Polymeres, das Metastyrol, übergeht. Als weiteres Beispiel sei das von Emden[1]) untersuchte Propenylbenzol $C_6H_5 . CH : CH . CH_3$ angeführt. Ein Einfluß der Phenylgruppe[2]) auf die benachbarte Äthylenbindung ist in diesem Falle nicht zu verkennen, und ich möchte in dieser Tatsache auch eine Erklärung sehen für

1) Ber. **44** 3255 (1911).

2) Aus den optischen Eigenschaften des 1-Phenyl-Δ^1-buten $C_6H_5 . CH : CH . CH_2 . CH_3$, 1-Phenyl-$\Delta^2$-buten $C_6H_5 . CH_2 . CH : CH . CH_3$, sowie des 1-Phenyl-$\Delta^3$-buten $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 CH : CH_2$ schließt Riiber (Ber. **44** 2393 [1901]), daß „die Wirkung der Phenylgruppe auf die doppelte Bindung der Seitenkette mit der Vergrößerung des Abstandes rasch abnimmt".

die geringen Ausbeuten an Diolefinen der Form $C_6H_5 . CH : CH . (CH_2)_x . CH : CH . C_6H_5$, welche die später zu erwähnenden Glycole vom Typus

$$C_6H_5 . CH(OH) . (CH_2)_x . CH(OH) . C_6H_5$$

ergeben.

Die Aufnahme eines Moleküls Wasserstoff erfolgt beim 1,5-Diphenyl-Δ^1-penten ebenso glatt wie beim 1.5-Diphenyl-Δ^2-penten.

Ich möchte nun noch kurz eingehen auf einen Versuch, aus dem so gewonnenen Diphenyl-pentan das ω, ω'-Di-R-hexylpentan $C_6H_{11} . (CH_2)_5 . C_6H_{11}$ darzustellen, das mich interessierte, weil es in neuerer Zeit in Beziehung zu gewissen Abbauprodukten der Gallensäure[1]) gesetzt wird. Ich übertrug zu diesem Zwecke die Willstättersche Methode[2]), aromatische Verbindungen durch Schütteln mit fein verteiltem Platinschwarz und Wasserstoff vollkommen zu hydrieren, auf meinen Kohlenwasserstoff. Die Reduktion verlief den Willstätterschen Angaben entsprechend. Doch habe ich wegen der zu diesem Vorversuche benutzten geringen Substanzmenge Dihexylpentan noch nicht in absolut reinem Zustande erhalten können.

b) 1,7-Diphenylheptan $C_6H_5 . (CH_2)_7 . C_6H_5$.

Zur Gewinnung des Diphenylheptan diente mir das gleichfalls schon von Borsche[3]) beschriebene 1,7-Diphenylheptan-3-on $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$. Es entsteht durch Anlagerung von drei Molekülen Wasserstoff an das Benzalcinnamalaceton $C_6H_5 . CH : CH . CO . CH : CH . CH : CH . C_6H_5$ und zwar in einer Ausbeute von 50 % der Theorie, während „der

1) O. v. Fürth, Probleme der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. I, 322, Leipzig 1912.

2) Ber. **45** 1471 (1912).

3) Ber. **45** 52 (1912).

Rest als bräunlich klares Harz im Destillationsgefäß zurückbleibt". Wie bei der Gewinnung des Dibenzalacetons, so suchte ich auch in diesem Falle die Bildung hochsiedender Produkte zu verhindern, indem ich die Reduktion in zwei Phasen vornahm. Aus Cinnamalaceton erhaltenes Methyl-[δ-phenylbutyl]-keton[1]) $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$ wurde mit Benzaldehyd zu 1,7-Diphenyl-Δ^1-hepten-3-on $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . CH : CH . C_6H_5$ kondensiert und dies einfach ungesättigte Keton mit Wasserstoff und Palladium behandelt. Es lieferte dabei in der Tat fast ausschließlich 1,7-Diphenylheptanon $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$ und nur sehr geringe Mengen hochsiedender Nebenprodukte. Das Keton wurde wie vorhin zum Alkohol 1,7-Diphenylheptan-3-ol reduziert und diesem durch Destillation mit Chlorzink ein Mol. Wasser entzogen. Die Richtung, in welcher die Wasserabspaltung in diesem Falle verläuft, ist jedoch nicht eindeutig bestimmt, wie aus folgenden Formeln zu ersehen ist:

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH\,OH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$,

kann entweder 1,7-Diphenyl-Δ^2-hepten

$C_6H_5 . CH_2\,CH : CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$ I[2])

oder 1,7-Diphenyl-Δ^3-hepten

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH : CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$ II.

geben.

Schließlich können auch beide Olefine nebeneinander gebildet werden.

Die gebräuchlichste Methode, um die Lage der doppelten Bindung zu bestimmen, ist die Aboxydation der

---

1) Ber. **44** 2594 (1911).

2) Untersuchungen von A. Orechoff und S. Merson (Ber. **45** 861 und 1926 [1912]) über die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Carbinolchloriden, welche zeigen, daß „der stärkste reaktivierende Einfluß auf die Wasserstoffatome der Methylengruppe von dem am nächsten stehenden Phenyl ausgeübt wird", sprechen für die Formel I.

zu untersuchenden Substanz mit Kaliumpermanganat. Sie würde als Oxydationsprodukte erwarten lassen im Falle I:

α-Phenylessigsäure $C_6H_5 . CH_2 . COOH$ (Fp. 76,5°) neben δ-Phenylvaleriansäure $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$ (Fp. 61°), im Falle II:

β-Phenylpropionsäure $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . COOH$ (Fp. 48,7°), neben γ-Phenylbuttersäure $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$ (Fp. 47,5°), im Falle III:

alle vier genannten Säuren nebeneinander.

Da ihre Trennung und Charakterisierung wegen ihrer großen Ähnlichkeit jedenfalls mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden gewesen wäre, habe ich diese Fragen einstweilen nicht weiter verfolgt und mich damit begnügt, meinen Kohlenwasserstoff zum 1,7-Diphenylheptan zu reduzieren.

c) 1,9-Diphenylnonan $C_6H_5 . (CH_7)_9 . C_6H_5$.

Die Reduktion des Dicinnamalacetons nach Paal ergibt nach der schon wiederholt zitierten Veröffentlichung Borsches nur die Hälfte der Theorie an 1,9-Diphenylnonanon $(C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2)_2 . CO$, zur anderen Hälfte wiederum hochsiedende harzige Anteile. Meine Versuche, dieses Resultat auf ähnliche Weise wie beim Diphenylheptanon zu verbessern, scheiterte an den Schwierigkeiten, die die Reindarstellung des 1,9-Diphenylnona-1,3-dien-5-on $C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$ unerwarteter Weise bietet. Dagegen gelang mir die Umwandlung des Ketons in den ungesättigten Kohlenwasserstoff 1,9-Diphenyl-Δ^4-nonen $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH : CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$ und den gesättigten Kohlenwasserstoff ebenso glatt wie unter a) und b), ich brauche also darauf an dieser Stelle nicht weiter einzugehen.

II. ω, ω'-Diarylparaffine aus ω, ω'-Diaryl-ω, ω'-diketoparaffinen.

Um die Diketone der allgemeinen Formel $C_6H_5 . CO . (CH_2)_x . CO . C_6H_5$ in die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe überzuführen, mußte ich ein etwas anderes Verfahren einschlagen wie bei den Monoketoverbindungen. Während sich bei diesen der Weg über die zugehörigen Alkohole als sehr gangbar erwies, konnte ich hier schon die dem ω, ω'-Dibenzoylbutan, bezw. ω, ω'-Dibenzoylhexan entsprechenden Glycole $C_6H_5 . CHOH . (CH_2)_4 . CHOH . C_6H_5$ [1]) und $C_6H_5 . CHOH . (CH_2)_6 . CHOH . C_6H_5$ nicht in reinem Zustande erhalten, denn sie ließen sich weder unzersetzt destillieren noch zur Kristallisation bringen. Und das gut kristallisierende ω, ω'-Diphenyl-ω, ω'-dioxydecan $C_6H_5 . CHOH . (CH_2)_8 . CHOH . C_6H_5$ gab bei der Destillation mit Chlorzink eine so schlechte Ausbeute an Diäthylen $C_6H_5 . CH : CH . (CH_2)_6 . CH : CH . C_6H_5$, daß dieses Verfahren als Darstellungsmethode auch für das Diphenyldecadien nicht in Betracht kommen kann. Das Entstehen des Diphenyldecadien aus dem Glycol ist aber von theoretischem Interesse, weil das einfache Dekamethylenglycol, wie zuerst Alberti und Smieriuszewski [2]) beobachteten, beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln in

$$— — O —$$

ein Oxyd $CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 (CH_2)_5 . CH_3$ übergeht.

Sehr glatt gelangte ich dagegen zu den ω, ω'-Diaryldiäthylenen, indem ich die Oxime der Diketone zu den Aminen reduzierte und diesen nach einer Methode, welche zuerst Wallach [3]) zur Darstellung ungesättigter Verbindungen angewandt hat, zwei Mol. Ammoniak entzog, nämlich, indem ich ihre Chlorhydrate, oder noch

1) Veckenstedt, Diss, Göttingen 1912, pag. 40.
2) C. 1906 II 596, cf. dazu auch Jegorow C. 1911. I 1500.
3) Wallach, Terpene und Campher 1909, pag. 89.

besser ihre Phosphate trocken destillierte. Daß das Salz des Diamins unter Verlust zweier Moleküle Ammoniak in das Diäthylen übergehen würde, war nicht ohne weiteres vorauszusehen. Es hätte auch nur ein Mol. Ammoniak abgespalten und ein stickstoffhaltiger Ring gebildet werden können. Denn Tetramethylendiaminchlorhydrat gibt unter obigen Bedingungen bekanntlich Pyrrolidin, Pentamethylendiaminchlorhydrat Piperidin u. s. w.[1]).

Augenscheinlich wirken in meinem Falle die an den Enden der Kohlenstoffkette stehenden Phenylgruppen der Ringbildung entgegen und lockern zugleich die Kohlenstoffstickstoffbindung, sodaß die Ringbildung hinter der Bildung der Diolefine ganz zurücktritt.

Die Reduktion der Diphenyldiäthylene zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen ließ sich nach der Methode von Paal unschwer durchführen.

Die Umwandlung der zweibasischen Säuren in ω. ω'-Diarylparaffine läßt sich also durch folgende Formeln veranschaulichen:

$$HOOC.H_2C.(CH_2)_x.CH_2.COOH \rightarrow$$
$$ClOC.H_2C.(CH_2)_x.CH_2.COCl \rightarrow$$
$$C_6H_5.OC.H_2C.(CH_2)_x.CH_2.CO.C_6H_5 \rightarrow$$
$$C_6H_5.(NOH):C.H_2C.(CH_2)_x.CH_2.C:(NOH).C_6H_5 \rightarrow$$
$$C_6H_5.(NH_2).HC.H_2C.(CH_2)_x.CH_2.CH.(NH_2).C_6H_5 \rightarrow$$
$$C_6H_5.CH:HC.(CH_2)_x.CH:CH.C_6H_5 \rightarrow$$
$$C_6H_5.H_2C.H_2C.(CH_2)_x.CH_2.CH_2.C_6H_5.$$

Über meine Versuche, auf diesem Wege zum 1,6-Diphenylhexan zu gelangen, muß ich noch folgendes bemerken: Wie schon Veckenstedt[2]) beobachtete, ist die Ausbeute am 1,6-Diphenyl-1,6-diketohexan C_6H_5.

1) Über die Konstitution der zyklischen Imine, die auf diese Weise aus ω, ω'-Hexamethylendiamin und der Diamine mit noch längerer Kohlenstoffkette entstehen, siehe Blaise u. Houillon (C. 1906 II 527).

2) Diss. Göttingen 1912.

$CO.(CH_2)_4.CO.C_6H_5$ bei der Kondensation von Adipinsäurechlorid und Benzol verhältnismäßig gering. Ich fand das bestätigt, konnte aber durch einige Änderungen an der von Veckenstedt gegebenen Vorschrift die Ausbeute an Diketon verbessern und zugleich die bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehende bis jetzt noch unbekannte δ-Benzoylvaleriansäure $C_6H_5CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ isolieren.

Die Abspaltung von Ammoniak aus 1,6-Diphenyl-1,6-diamidohexan ist ebenfalls schon von Veckenstedt versucht worden, aber ohne greifbares Resultat. Unter den von mir gewählten Bedingungen ergab sie neben einer kristallinischen Ausscheidung, die sich nach der Reinigung durch ihren Schmelzpunkt bei 82° und ihre Kristallform mit dem schon von Rupe und Bürgin[1]) auf anderem Wege erhaltenen 1,6-Diphenyl-$\Delta^{1,5}$-hexadien identifizieren ließ, ein gelbes Öl, aus dem ich keine einheitliche Substanz isolieren konnte. Die Ausbeute an reinem Diphenylhexadien war indes so schlecht, daß ich auf eine Wiederholung des Versuches und die Gewinnung von ω, ω'-Diphenylhexan auf diesem Wege verzichtete[2]).

III. Übersicht über die Eigenschaften der neuen ω, ω'-diarylierten Kohlenwasserstoffe.

a) Äthylene: Die im Abschnitt I erwähnten Äthylene sind wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von ziemlich scharfem Geruch. Ich versuchte von dem besonders leicht zugänglichen 1,5-Diphenyl-Δ^2-penten das Nitrosochlorid darzustellen, fand jedoch, daß dasselbe flüssig bleibt, also zur Charakterisierung des

1) Ber. **43** 174 ff. (1910).

2) Der Kohlenwasserstoff ist kürzlich auf anderem Wege von J. v. Braun und Deutsch erhalten worden (Ber. **45** 2179 [1912]).

Olefins nicht geeignet ist, ebensowenig gelang mir die Darstellung eines kristallisierenden Nitrites daraus.

b) Diäthylene: Die im Abschnitt II erwähnten Diäthylene vom Typus $C_6H_5 . CH : CH . (CH_2)_x . CH : CH . C_6H_5$ sind farblose kristallinische Körper, deren Schmelzpunkte mit steigendem Molekulargewicht bis zum Diphenyldecadien abnehmen, wohl infolge des allmählich zurücktretenden Einflusses der Phenylgruppen gegenüber dem der aliphatischen Kette[1]).

ω, ω'-Diphenyldiäthylene	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt des Tetrabromides
1,4-Diphenylbutadien		
trans-trans	Öl	
cis-cis	70—70,5°	
cis-trans	147—148°	
1,6-Diphenyl-$\Delta^{1.5}$-hexadien	82°	194°
1,8-Diphenyl-$\Delta^{1.7}$-octadien	61—62°	196°
1,10-Diphenyl-$\Delta^{1.9}$-dekadien	53°	164—165°

Zur näheren Charakterisierung sehr geeignet erwiesen sich ihre Tetrabromide, deren Schmelzpunkte in obiger Tabelle mit angeführt sind.

c) Diarylparaffine: Die ω, ω'-Diphenylparaffine haben in ihrer äußeren Beschaffenheit mit den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Äthylenen große Ähnlichkeit. Wie diese bilden sie wasserklare Öle, nur das

1) Rein aliphatische Diolefine dieses Typus mit sehr weit entfernten Doppelbinduugen haben kürzlich Reformatzky und seine Mitarbeiter (Ber. **45** 1885 [1912]) dargestellt, nämlich das $\Delta^{1.10}$-Endekadien $CH_2 : CH . (CH_2)_7 . CH : CH_2$ vom Siedepunkt 187° und $\Delta^{1.15}$-Hexadekadien $CH_2 : CH . (CH_2)_{12} . CH : CH_2$ vom Siedepunkt 142—147° (6 mm) und einem Schmelzpunkt bei — 14° bis — 12°.

Diphenyldecan ist bei niederen Temperaturen fest. Während einige von ihnen fast ganz geruchlos sind, besitzen das Diphenylpentan und das Diphenyldecan einen schwach süßlichen Geruch.

Über ihre Reaktionsfähigkeit ist zu sagen, daß sie inbezug auf ihren aliphatischen Teil sich gegen chemische Einwirkungen genau so indifferent verhalten, wie die nicht phenylierten Paraffine, dagegen ermöglichen die vorhandenen aromatischen Reste die Darstellung von Substitutionsprodukten, von denen ich die beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure entstehenden Tetranitrokörper näher untersuchte. Fest und kristallisiert habe ich von ihnen nur Tetranitrodiphenylpentan und Tetranitrodiphenyldekan erhalten. Die Nitroderivate aus Diphenylheptan, -oktan und -nonan sind zähflüssige Öle, die sich weder durch Destillation reinigen ließen, noch durch Abkühlung zum Erstarren zu bringen waren.

Zum Schluß sei eine Übersicht über die gesamten bis jetzt bekannten ω, ω'-Diphenylparaffine $C_6H_5 . (CH_2)_x . C_6H_5$ gegeben. Die Konstanten der Kohlenwasserstoffe bis zum Diphenylbutan — vorangestellt sind die des Diphenyls, in welchem x gleich 0 ist — sind der neuesten Auflage des „Lexikon der Kohlenstoffverbindungen“ von M. M. Richter entnommen. Zu den von mir neu aufgefundenen Gliedern der Reihe kommen noch einige von J. v. Braun und Deutsch (loc. cit.) beschriebene Körper, nämlich das Diphenylhexan, das Diphenyldodecan und das Diphenyltetradecan:

ω, ω'-Diphenylparaffin	Schmelzpunkt	Kochpunkt
Diphenyl	70,5°	255°
Diphenylmethan	26—27°	261—262°
Diphenyläthan	51,5—52,5°	284°
Diphenylpropan	—	298—299°
Diphenylbutan	52°	317° 164—170° 10 mm
Diphenylpentan	—	187—189° 15 mm 190—200° 12 mm*)
Diphenylhexan	—	206—208° 20 mm*)
Diphenylheptan	—	207—208° 12 mm
Diphenyloctan	—	215° 12 mm
Diphenylnonan	—	215° 12 mm 208—210° 8 mm*)
Diphenyldekan	16°	234° 12 mm 224—229° 9 mm*)
Diphenyldodekan	—	240° 20 mm*)
Diphenyltetradekan	—	262—265° 8 mm*)

*) Nach v. Braun und Deutsch (l. c.).

Experimenteller Teil.

1. ω, ω'-Diphenylparaffine aus ω, ω'-Diarylketonen.

a) ω, ω'-Diphenylpentan

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

Dibenzylaceton aus Dibenzalaceton

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

Nach der Vorschrift von Claisen und Ponder[1]) gewonnenes Dibenzalaceton wurde in der von Borsche[2]) beschriebenen Weise zu Dibenzylaceton reduziert, wie folgt:

25 gr fein zerriebenes Dibenzalaceton wurden in der zehnfachen Menge Äthylalkohol suspendiert und mit 0,04 gr kolloidalem Palladium, welches in 10 ccm Wasser gelöst war, mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck geschüttelt. Durch das Ausfallen eines voluminösen weißen Körpers, der das Pd zum Teil umhüllte und ausflockte, wurde die zuerst sehr flott verlaufende Wasserstoffaufnahme allmählich verlangsamt, sodaß ich am Beginn jeden Tages etwas frisches Palladiumkolloid hinzufügte. Nach drei bis vier Tagen war die Absorption beendigt. Die alkoholische Lösung wurde von dem weißen Niederschlag und den von

1) A. **223** 141 (1884).
2) B. **45** 48 (1912).

ihm eingeschlossenen Katalysator abfiltriert, der Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert und der Rückstand nach dem Aufnehmen mit Äther und Trocknen über Chlorcalcium unter vermindertem Druck fraktioniert. Das Dibenzylaceton ging bei 12 mm Druck bei 206° über, während im Destillationsgefäß ein durch ein Harz verunreinigter fester Körper zurückblieb.

1, 5, 6, 10-Tetraphenyl-3, 8-diketodekan.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . C_6H_5. \end{array}$$

Aus dem eben erwähnten Destillationsrückstand des Dibenzylacetons ließen sich durch Umkristallisieren aus Aceton prächtige weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 173—174° erhalten; in ihrer Zusammensetzung stimmten sie mit den bereits von Harries und Gollnitz beschriebenen 1, 5, 6, 10-Tetraphenyl-3, 8-diketodekan überein, dessen Schmelzpunkt diese Autoren freilich etwas niedriger, nämlich bei 171—172° angeben.

0,1487 gr Subst. gaben 0,4688 gr CO_2, 0,0965 gr H_2O.

$C_{34}H_{34}O_2$ berechnet: C: 86,08% H: 7,17%
gefunden: C: 85,98% H: 7,19%.

1, 5, 6, 10-Tetraphenyl-3, 8-diketo-$\Delta^{1.9}$-dekadien.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . CH : CH . C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . CH : CH . C_6H_5. \end{array}$$

Der von der alkoholischen Lösung des Dibenzylacetons abfiltrierte palladiumhaltige Niederschlag wurde in siedendem Aceton gelöst, das Palladium durch Zusatz von Kochsalzlösung ausgeflockt und abfiltriert. Nach dem Erkalten schied sich aus dem Filtrat ein weißes, leichtes

Kristallpulver ab, das bei 207—208° schmolz. Es löst sich schwer in kochendem Aceton, Alkohol und Eisessig, in kalten Lösungsmitteln fast gar nicht. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine tief karmoisinrote Färbung. Seiner Zusammensetzung nach ist es das dem 1, 5, 6, 10-Tetraphenyl-3, 8-diketodecan entsprechende 1, 5, 6, 10-Tetraphenyl-3, 8-diketo-$\Delta^{1,9}$-dekadien:

Analyse I:
0,1336 gr Subst. gaben 0,4240 gr CO_2, 0,00776 gr H_2O.
Analyse II:
0.1604 gr Subst. gaben 0,5144 gr CO_2, 0,05114 gr H_2O.

$C_{34}H_{30}O_2$ berechnet: C: 86,77% H: 6,43%
gefunden: I. C: 86,56% H: 6,57%
II. C: 86,95% H: 6,52%.

Dibenzylaceton aus Benzylaceton.

a) Benzylaceton: Nach den Angaben Vorländers[1]) bereitetes Benzalaceton wurde in der gleichen Gewichtsmenge Äthylalkohol gelöst und nach Hinzufügen von einigen hundertsteln Gramm kolloidalen Palladiums mit Wasserstoff, welcher sehr schnell aufgenommen wird, geschüttelt. Das Benzylaceton wurde aus seiner alkoholischen Lösung in gleicher Weise wie das Dibenzylaceton isoliert. Es siedete in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 234—236°. Die Ausbeute war quantitativ.

b) Benzalbenzylaceton: Benzylaceton wurde in alkalischer alkoholischer Lösung nach Harries[2]) mit Benzaldehyd kondensiert und so in guter Ausbeute in Benzalbenzylaceton vom Schmelzpunkt 53° verwandelt.

c) Dibenzylaceton: Das Benzalbenzylaceton ging, genau wie das Dibenzalaceton der Hydrierung unterworfen, in quantitativer Ausbeute in das Dibenzylaceton über.

1) A. **294** 272 (1894).
2) A. **330** 235 (1904).

1, 5-Diphenyl-pentan-3-ol.

(sym. Dibenzylisopropylalkohol)

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CHOH . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

20 gr Dibenzylaceton wurden in 250 ccm Alkohol gelöst und in der Siedehitze 14 gr Natrium in kleinen Stücken hinzugefügt.

Nach Abkühlen der Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, nach dem Abblasen des Äthylalkohols das auf dem Wasser schwimmende, dunkelgefärbte Karbinol in Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und nach Verjagen des Äthers bei 11 mm Druck destilliert. Seine Hauptmenge ging bei 218° über und erstarrte in der Vorlage zu einer weißen Kristallmasse; durch nochmalige Kristallisation gereinigt, verflüssigte es sich bei 47—48°. Ausbeute: 15 gr. Es ist leicht löslich in den üblichen organischen Solventien.

0.1966 gr Subst. gaben 0,5987 gr CO_2, 0,1457 gr H_2O.

$C_{17}H_{20}O$ berechnet: C: 84,94% H: 8,30%

gefunden: C: 84,96% H: 8,39%.

1, 5-Diphenyl-Δ^2-penten.

$C_6H_5 . CH_2 . CH : CH . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

7 gr Dibenzylisopropylalkohol wurden in einem Destillierkolben mit 14 gr frisch geschmolzenen Chlorzinks im Metallbade unter vermindertem Druck erhitzt. Die Wasserabspaltung trat unter Aufschäumen ein und bei 194—195° und 14 mm Druck destillierte in den als Vorlage benutzten Fraktionierkolben ein farbloses Öl über, das zur Entfernung sauerstoffhaltiger Verunreinigungen nochmals über Natrium destilliert, bei 10 mm Druck und einer Temperatur von 184—185° überging. Ausbeute: 5 gr.

0.2256 gr Subst. gaben 0,2603 gr CO_2, 0,1668 gr H_2O.

$C_{17}H_{18}$ berechnet: C: 91,91% H: 8,16%

gefunden: C: 91,84% H: 8,27%.

1, 5-Diphenylpentan $C_6H_5 . (CH_2)_5 . C_6H_5$.

5 gr 1, 5-Diphenylpenten wurden in 50 gr Alkohol gelöst, etwas Palladiumkolloid hinzugefügt und bis zur Vollendung der Reduktion (3 –4 Stunden) mit Wasserstoff geschüttelt. Nach dem Entfernen des Palladiums wurde der Alkohol abgeblasen. Der im Destillierkolben zurückbleibende schwach aromatisch riechende Kohlenwasserstoff wurde mit Äther aufgenommen und nach Trocknen über Chlorcalcium fraktioniert. Er siedet unter 15 mm Druck bei 187—189° [1]).

0,2318 gr Subst. gaben 0,7733 gr CO_2; 0,1806 gr H_2O.

$C_{17}H_{20}$ berechnet: C: 91,01% H: 8,99%
gefunden: C: 90,99% H: 8,71%.

[δ-Phenylbutyl]-phenyl-keton.

(1, 5-Diphenylpentan-1-on)

$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

Cinnamalacetophenon, dargestellt nach den Angaben von Scholz [2]), wurde in der zehnfachen Menge Alkohol suspendiert und in der wiederholt beschriebenen Weise mit Wasserstoff gesättigt und weiter verarbeitet. Das normale Reaktionsprodukt 1, 5-Diphenylpentan-1-on siedet, wie schon Borsche [3]) angegeben hat, unter 16 mm Druck bei 216°. Bei längerem Stehen erstarrte das Öl zu farblosen Nadeln, die sich bei 36—37° verflüssigten, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 47°.

1) v. Braun u. Deutsch (loc. cit.) Siedepunkt 190—200° bei 12 mm Druck.

2) B. **28** 1730 (1895).

3) B. **45** 51 (1912).

0,1700 gr Subst. gaben 0,5333 gr CO_2, 0,1166 gr H_2O.

$C_{17}H_{18}O$ berechnet: C: 85,61% H: 7,61%
gefunden: C: 85,48% H: 7,67%.

Das beim Fraktionieren des Ketons zurückbleibende Harz löste ich mit Ligroin oder Alkohol aus dem Destillationsgefäß. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel schied sich eine Substanz aus, welche sich aus absolutem Alkohol oder Aceton in gleich guter Weise umkristallisieren ließ. Sie bildete danach weiße Nädelchen, die schon bei 145° zu schmelzen anfingen, sich aber erst bei 165° völlig verflüssigten, ein Beweis, daß in ihnen ein Gemisch verschiedener Körper vorlag. Nach häufigem Umkristallisieren erhielt ich schließlich ein Produkt von konstantem Schmelzpunkt 143°, dessen Menge aber nicht mehr für eine Analyse reichte.

1, 5-Diphenyl-pentan-1-ol[1])

$C_6H_5 . CHOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

15 gr [δ-Phenyl-n-butyl]-phenylketon wurden in 250 ccm Alkohol gelöst, auf siedendem Wasserbade erhitzt und mit 14 gr Natrium reduziert. Die Flüssigkeit färbte sich dabei sofort dunkelrot. Nach dem Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure und Abblasen des Äthylalkohols hinterblieb ein dunkelgefärbtes Öl, das sich mit roter Farbe im Äther löste. Es wurde über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und bei 16 mm destilliert. Das Karbinol, das bei 217° sott, kondensierte sich in der Vorlage als farbloses Öl (Ausbeute 10 gr), während im Kolben ein tiefrot gefärbtes klares Harz zurückblieb. Es erstarrte selbst in einer Kältemischung nicht, im Gegensatz zu seinem oben besprochenen Isomeren, dem 1, 5-Diphenyl-pentan-3-ol.

---

1) Die von Sorge (B. **35** 1066) als 1, 5-Diphenyl-pentan-1-ol beschriebene Substanz kann schon wegen ihrer gelbbraunen Färbung nicht die ihr von ihrem Entdecker zuerteilte Konstitution besitzen.

0,1962 gr Subst. gaben 0,6133 gr CO_2; 0,1467 gr H_2O.
$C_{17}H_{20}O$ berechnet: C: 84,94% H: 8,30%
gefunden: C: 84,95% H: 8,37%.

1, 5-Diphenyl-Δ^1-penten.
$C_6H_5 . CH : CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

15 gr des Alkohols wurden mit 30 gr geschmolzenen Chlorzinks in einem Destillierkörbchen mit angeschmolzener Vorlage erhitzt. Unter 11 mm Druck destillierte bei 186° eine wasserklare Flüssigkeit, die über Natrium rektifiziert[1]) und danach zur Analyse gebracht wurde. Ausbeute an analysierter Substanz: 5 gr.

0,1770 gr Subst. gaben 0,5939 gr CO_2, 0,1346 gr H_2O.
$C_{17}H_{18}$ berechnet: C: 91,83% H: 8,17%
gefunden: C: 91,51% H: 8,51%.

Vom noch heißen Chlorzink wurde ein zähes gelbes Öl abgegossen und für sich unter vermindertem Druck (12 mm) destilliert. Das Öl sott bei 330—350°, aber unter geringer Zersetzung, sodaß es mir nicht möglich war, es ganz rein zu erhalten. Die Analysenwerte stimmen daher nicht ganz scharf auf die Formel $C_{17}H_{18}$, aber dennoch lassen sich mit größter Wahrscheinlichkeit darauf schließen, daß Polymerisationsprodukte des 1, 5-Diphenyl-Δ^1-pentens vorlagen.

0,1661 gr Subst. gaben 0,5560 gr CO_2; 0,1201 gr H_2O.
$(C_{17}H_{18})_x$ berechnet: C: 91,83% H: 8,17%
gefunden: C: 91,29% H: 8,09%.

1,5-Diphenylpentan aus 1,5-Diphenyl-Δ^1-penten.

1, 5-Diphenyl-Δ^1-penten wurde unter denselben Bedingungen wie die Δ^2-Verbindung hydriert. Daß die bei der Hydrierung resultierenden Produkte in beiden Fällen identisch sind, wurde außer durch Übereinstimmung der Siede-

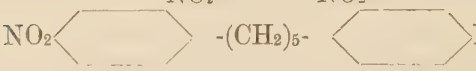
1) Dabei entstehen allerdings beträchtliche Mengen hochsiedender Harze.

punkte (15 mm 187—189°) durch die Analyse des Reduktionsproduktes erhärtet.

0,2214 gr Subst. gaben 0,7372 gr CO_2; 0,1764 gr H_2O.

$C_{17}H_{20}$ berechnet: C: 91,01% H: 8,99%
gefunden: C: 90,82% H: 8,91%.

2, 4, 2', 4'-Tetranitro-1, 5-diphenylpentan.



Zu 4 ccm eisgekühlter rauchender Salpetersäure (Spez. Gew. 1,52) wurden vorsichtig 1,1 gr 1, 5-Diphenylpentan hinzugetropft, welches sich in der Säure mit rotbrauner Farbe lösten, danach 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Das Gemisch, das sich in zwei Schichten trennte, wurde unter wiederholtem Umschütteln etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in Eis gegossen. Dabei schied sich in flockiger Form eine Substanz ab, welche sich schnell zu einer harzigen Masse zusammenballte. Sie wurde abfiltriert, ausgewaschen und zweimal aus Eisessig umkristallisiert. So erhielt ich sie in gelblich gefärbten, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 126° und der Zusammensetzung eines Tetranitro-1, 5-diphenylpentans.

0,1762 gr Subst. gaben 0,3271 gr CO_2; 0,0632 gr H_2O.

$C_{17}H_{16}N_4O_8$ berechnet: C: 50,47% H: 3,98%
gefunden: C: 50,43% H: 3,99%.

1, 5-Di-R-hexylpentan $C_6H_{11}.(CH_2)_5.C_6H_{11}$.

1,1 gr Diphenylpentan wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert und mit 0,5 gr Platinschwarz, dargestellt nach der Vorschrift von Willstätter[1]), und molekularem

1) Ber. **45** 1472 (1912).

Wasserstoff geschüttelt. Die Substanz nahm sehr langsam, aber ziemlich gleichmäßig Wasserstoff auf, im ganzen 530 ccm, während die Theorie 669 ccm bis zur vollständigen Sättigung erfordert. Gegen Ende der Reduktion ließ sich durch Hinzufügen von frischem Eisessig die Reaktion beschleunigen. Nach dem Aufhören der Absorption wurde vom Platin abfiltriert und der Eisessig mit Soda neutralisiert. Das sich hierbei ausscheidende Öl wurde mit Äther extrahiert, über Chlorcalcium getrocknet und bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Es destillierte bei 321—325° über. Bei der Analyse zeigte sich zwar, daß noch kein ganz reines Präparat vorlag; es ging aber doch daraus hervor, daß Di-R-hexylpentan auf diesem Wege unschwer zugänglich ist. Ich gedenke den Versuch mit einer etwas größeren Menge Diphenylpentan baldigst zu wiederholen.

0,1790 gr Subst. gaben 0,5726 gr CO_2, 0,1978 gr H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{20}$ Diphenylpentan:	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{32}$ Dihexylpentan:
C: 91,01%	C: 87,19%	C: 86,35%
H: 8,99%	H: 12,37%	H: 13,65%.

ω, ω'-Diphenyl-heptan.

1, 7-Diphenyl-Δ^1-hepten-3-on.

$C_6H_5 . CH : CH . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

Ich folgte bei seiner Bereitung der Vorschrift von Harries[1]) für die Gewinnung des Benzalbenzylacetons. 25 gr Methyl-[δ-phenyl-n-butyl]-keton[2]) wurden mit 12 gr Benzaldehyd in 350 gr Alkohol gelöst und danach 25 gr 20%iger Natronlauge hinzugefügt. Nach vier Tagen, während welcher Zeit die Mischung häufig umgeschüttelt wurde, wurde mit Essigsäure angesäuert, der Alkohol mit

1) A. **330** 233 (1904).
2) Ber. **44** 2942 (1911).

Wasserdampf abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und bei 12 mm destilliert. Dabei ging zuerst (bei 140—150°) ein nicht unerheblicher Teil der Ausgangsmaterialien (13 gr eines Gemisches von Benzaldehyd und Methyl-[δ-phenylbutyl]-keton) über, dann bei 239—242° das Kondensationsprodukt als gelblich gefärbtes Öl, das in weißen Kristallblättchen erstarrte. Die Ausbeute betrug 16,5 gr. Im Kolben blieb nur wenig Harz zurück. Das Diphenylheptenon ist in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin leicht löslich. Es kristallisiert aus verdunstendem Methylalkohol in Kristallen, die sich schon bei 25° verflüssigen.

0,1705 gr Subst. gaben 0,5410 gr CO_2, 0,1151 gr H_2O.

$C_{19}H_{20}O$ berechnet: C: 86,33% H: 7,63%
gefunden: C: 86,54% H: 7,55%.

1, 7-Diphenylheptan-3-on.

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

wurde schon von Borsche[1]) beschrieben.

15 gr 1, 7-Diphenyl-Δ^1-hepten-3-on wurden in 150 ccm Äthylalkohol bis zur Sättigung mit Wasserstoff und Pd-kolloid behandelt und das Reduktionsprodukt in gewohnter Weise isoliert. Ich bekam so das 1, 7-Diphenylheptan-3-on als Öl in quantitativer Ausbeute und fand den Siedepunkt in Übereinstimmung mit Borsche bei 239° (14 mm).

1, 7-Diphenylheptan-3-ol.

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CHOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

In die siedende Lösung von 20 gr des Ketons in 250 ccm Alkohol wurden 14 gr Natrium allmählich eingetragen. Als es gelöst war, wurde mit verdünnter Salz-

1) Ber. **45** 52 (1912).

säure neutralisiert, der Alkohol abgeblasen und das ausgeätherte Produkt über Chlorcalcium getrocknet. Das Karbinol ging bei konstanter Temperatur von 233° (11 mm Druck) ohne Vor- und Nachlauf über und erstarrte nach einiger Zeit zu einer weißen Kristallmasse von intensivem Geruch; es löst sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht. Zur Analyse wurde es aus wenig Alkohol umkristallisiert und zeigte danach einen Schmelzpunkt von 42—43°.

0,2070 gr Subst. gaben 0,6442 gr CO_2, 0,1642 gr H_2O.

$C_{19}H_{24}O$ berechnet: C: 85,02% H: 9,01%
gefunden: C: 84,88% H: 8,87%.

1, 7-Diphenylhepten[1]).

10 gr des Alkohols wurden durch 20 gr wasserfreies Zinkchlorid bei (14 mm) in das Olefin verwandelt. Es destillierte bei 208—210° über und verdichtete sich in der Vorlage zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die nochmals über Natrium rektifiziert wurde; Ausbeute gut. Es siedet bei 10 mm Druck bei 201°—203°.

0,2384 gr Subst. gaben 0,7937 gr CO_2; 0,1920 gr H_2O.

$C_{19}H_{22}$ berechnet: C: 91,13% H: 8,87%
gefunden: C: 90,80% H: 9,01%.

1, 7-Diphenylheptan $C_6H_5 . (CH_2)_7 . C_6H_5$.

5 gr Diphenylhepten wurden in alkoholischer Lösung in üblicher Weise hydriert. Der gesättigte Kohlenwasserstoff siedet unter 12 mm Druck bei 207—208°; Ausbeute quantitativ.

0,1912 gr Subst. gaben 0,6346 gr CO_2; 0,1625 gr H_2O.

$C_{19}H_{24}$ berechnet: C: 90,41% H: 9,59%
gefunden: C: 90,52% H: 9,51%.

1) Ob die Δ^2- oder die Δ^3-Verbindung, bezw. ein Gemisch beider Isomeren vorlag, habe ich nicht untersucht.

c) ω, ω'-Diphenyl-nonan $C_6H_5 . (CH_2)_9 . C_6H_5$.
[δ-Phenylpropyl]-cinnamalaceton.
(1, 9-Diphenyl-$\Delta^{1,3}$-nonadien-4-on).

Ich verfuhr hier ähnlich wie Diels und Einhorn[1]) bei der Gewinnung des Dicinnamalacetons.

17,6 gr [δ-Phenyl-n-butyl]-methylketon und 13,2 gr Zimtaldehyd wurden in 400 ccm absolutem Alkohol gelöst. Hierzu kamen 500 ccm Wasser und schließlich 50 ccm 10%ige Natronlauge. Da sich selbst nach einer Woche, in welcher ich das Reaktionsgemisch wiederholt tüchtig durchgeschüttelt hatte, das Kondensationsprodukt nicht in fester Form ausschied, neutralisierte ich mit verdünnter Essigsäure, blies den Alkohol ab und ätherte das zurückbleibende schwere Öl aus. Da es sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren ließ, sah ich mich gezwungen, es ohne weitere Reinigung nach Paal zu reduzieren. Dabei lieferte es, wie erwartet, das

1, 9-Diphenylnonan-5-on[2]),
$(C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2)_2 : CO$
(Di-[δ-phenyl-n-butyl]-keton).

Die Hydrierung wurde mit einer Lösung des Rohketons in etwa der zehnfachen Menge Alkohol unter Hinzufügen von 0,05 gr Palladiumkolloid ausgeführt. Nach 2—3 Tagen war die Wasserstoffaufnahme beendet; das gesättigte Keton in üblicher Weise isoliert, kochte, mit Borsches Angaben übereinstimmend, unter vermindertem Druck (13 mm) bei 258—260°. Ausbeute: 8 gr. Im Destillationsgefäß blieben bedeutende Mengen hochsiedender Anteile zurück.

In der Folge benutzte ich die von Borsche ange-

1) Ber. **18** 2325 [1885].
2) Ber. **45** 52 (1912).

wandte Methode der Hydrierung des Dicinnamalacetons zur Gewinnung des 1, 9-Diphenylnonanons, da der von mir eingeschlagene Weg diesem Verfahren gegenüber keine Vorteile bietet.

1, 9-Diphenylnonan-5-ol.

$(C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2)_2 CHOH.$

12 gr 1,9-Diphenylnonanon wurden in 200 ccm siedendem Alkohol mit 12 gr Natrium reduziert. Das Karbinol bildet eine zähe, farblose Flüssigkeit von stark süßlichem Geruch, welche unter 11 mm Druck einen Siedepunkt von 251° zeigte, aber trotzdem selbst in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war.

Analyse I:

0,1900 gr Subst. gaben 0,5910 gr CO_2, 0,1633 gr H_2O.

Analyse II:

0,1784 gr Subst. gaben 0,5560 gr CO_2, 0,1525 gr H_2O.

$C_{19}H_{28}O$ berechnet: C: 85,07% H: 9,52%
gefunden: I. C: 84,83% H: 9,61%
II. C: 85,00% H: 9,56%.

1,9-Diphenyl-Δ^4-nonen.

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH : CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5.$

10 gr des sekundären Alkohols wurden durch Destillation mit Chlorzink in das Olefin übergeführt. Der Kohlenwasserstoff ging, über Natrium destilliert, unter ziemlich starker Verharzung unter 12 mm Druck bei 235° über, wasserhell und stark lichtbrechend wie die anderen Äthylene, aber von etwas schärferem Geruch. Ausbeute: 50%.

0,1767 gr Subst. gaben 0,5884 gr CO_2, 0,1527 gr H_2O
$C_{21}H_{26}$ berechnet: C: 90,58% H: 9,42%
Gefunden: C: 90,81% H: 9,67%.

1,9-Diphenylnonan.

5 gr 1,9-Diphenylnonen wurden durch Addition eines Moleküls Wasserstoff in das Paraffin übergeführt. Die Ausbeute ist quantitativ, jedoch geht die Wasserstoffaufnahme in diesem Falle verhältnismäßig langsam vor sich. Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs liegt unter 14 mm Druck bei 231°—235°.

Analyse I:

0,1700 gr Subst. gaben 0,5610 gr CO_2, 0,1497 gr H_2O.

Analyse II:

0,2028 gr Subst. gaben 0,6672 gr CO_2, 0,1785 gr H_2O

$C_{21}H_{28}$ berechnet: C: 89,93 % H: 10,07 %

Gefunden: I. C: 90,00 % H: 9,85 %

II. C: 89,73 % H: 9,85 %.

II. ω, ω'-Diphenylparaffine aus den zweibasischen Säuren der Oxalsäurereihe.

a) Versuche zur Darstellung von ω, ω'-Diphenylhexan.

1,6-Diphenylhexan-1,6-dion.

$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_5$.

Um 1,6-Diphenylhexan-1,6-dion zu gewinnen, verfuhr ich unter geringer Abänderung der Vorschrift Veckenstedts folgendermaßen:

27 gr Adipinsäurechlorid wurden in 92 gr vollkommen trockenem reinem Benzol gelöst und im Laufe einer Viertelstunde 39 gr feingepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen, unter Kühlung mit Eiswasser, um eine der Ausbeute schädliche Temperaturerhöhung und zu heftiges Aufschäumen zu vermeiden. Da ich fand, daß auch ohne Wärmezufuhr die Reaktion vollständig zu Ende ging, so überließ ich das Gemisch bei Zimmertemperatur einen Tag sich selbst und versetzte sodann mit Eisstücken und Salzsäure.

Ich erreichte so, daß dem resultierenden Rohketon weniger harzige Produkte beigemischt waren, als wenn ich den Angaben Veckenstedts folgte.

Die Benzollösung, welche das Rohprodukt enthält, wurde im Scheidetrichter abgehoben und zur Entfernung von Aluminiumverbindungen mit Wasser und Salzsäure gewaschen. Dann wurde Sodalösung, welche zur Aufnahme der gebildeten δ-Benzoylvaleriansäure dienen sollte, zugesetzt und zur Entfernung des Benzols mit Wasserdampf destilliert. Dabei schied sich im Kolben das Rohketon als zähes Öl ab. Es erstarrte beim Erkalten zu einer öldurchtränkten Krystallmasse von gelbbrauner Farbe, die durch Filtration von dem alkalischen Auszuge getrennt werden konnte. Sie wurde mit Wasser gewaschen, auf Tontellern getrocknet und in der von Veckenstedt beschriebenen Weise weiter gereinigt.

δ-Benzoylvaleriansäure.

$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO OH.$

Das Filtrat vom Diphenylhexadion wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Sofort schied sich ein weißer voluminöser Niederschlag aus, der sich nach einigem Stehen zu Boden setzte und sich bequem abfiltrieren ließ. Er wurde zur Entfernung öliger Beimengungen auf Ton abgepreßt und zur weiteren Reinigung unter vermindertem Druck destilliert. Dabei resultierte die δ-Benzoylvaleriansäure in Form weißer Nädelchen, welche sich bei 70—72° verflüssigen.

0,1837 gr Subst. gaben 0,4701 g CO_2; 0,1136 gr H_2O.

$C_{12}H_{14}O_3$ berechnet: C: 69,86 % H: 6,84 %

gefunden: C: 69,79 % H: 6,92 %.

1,6-Diphenyl-1,6-dioximidohexan (Fp. 222—223°).

$C_6H_5 . C : (NOH) . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C : (NOH) . C_6H_5$

wurde nach der Vorschrift Veckenstedts[1]) dargestellt und sofort verarbeitet zu

1,6-Diphenyl-1,6-diamidohexan.

$C_6H_5 . CH(NH_2) . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH(NH_2) . C_6H_5$.

15 gr Dioxim wurden in 375 gr über CaO getrocknetem Alkohol suspendiert und nach und nach bei Siedetemperatur 25 gr Natrium eingetragen.

Nach dem Ansäuren mit verdünnter Salzäure wurde der Alkohol abgeblasen, die salzsaure Lösung von regeneriertem Diphenylhexadion abfiltriert, und die bereits von Veckenstedt eingehend untersuchte Base durch Natronlauge frei gemacht; um die Kohlensäure der Luft möglichst abzuschließen, hatte ich schon vorher die Flüssigkeit mit Äther überschichtet.

1,6-Diphenyl-$\Delta^{1,5}$-hexadien.

$C_6H_5 . CH : CH . CH_2 . CH_2 . CH : CH . C_6H_5$.

Die rohe Base wurde nach Vertreiben des Äthers in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage mit einer wässerigen Lösung von Phosphorsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Das Wasser wurde auf dem Wasserbade unter vermindertem Drucke nach Möglichkeit entfernt und der zähflüssige farblose Rückstand mit freier Flamme erhitzt, während die Vorlage mit einer Kältemischung gekühlt wurde. Leider gelang es mir bei der Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs auch so nicht, Verluste daran ganz zu vermeiden. In der Vorlage verdichtete sich ein gelbes Öl, auf dem sich nach einiger Zeit eine Kruste von Kristallblättchen absetzte. Sie bildeten auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, silberglänzende Blättchen mit bläulicher

1) loc. cit. pag. 30.

Fluoreszenz, die bei 81—82° schmolzen und sich dadurch mit dem von Rupe und Bürgin[1]) auf anderem Wege erhaltenen 1,6-Diphenyl-1,6-hexadien identisch erwiesen. Zu einer Analyse reichte die geringe Menge davon, die ich in reinem Zustande isolieren konnte, nicht aus.

Ein Versuch, das Diolefin aus dem Rohdestillat in Form seines gleichfalls schon bekannten Tetrabromides abzuscheiden, indem ich es in Schwefelkohlenstoff gelöst mit Brom versetzte, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwand, mißlang. Die Reaktionsmasse blieb beim Verdunsten als nicht kristallisierendes Harz zurück.

Versuch zur Darstellung des 1,6-Diphenylhexans.

Der Rest des Rohdestillates wurde in bekannter Weise in methylalkoholischer Lösung mit H_2 + Pd geschüttelt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes blieb im Kolben als Rückstand etwas Harz zurück. In der Vorlage verdichtete sich ein Öl, aber so wenig, daß seine nähere Untersuchung unmöglich war.

b) ω, ω'-Diphenyloktan.

Korksäurechlorid[2]).

10 gr Korksäure wurden mit 14 gr Phosphortrichlorid ungefähr zwei Stunden auf 40° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde von der phosphorigen Säure abgegossen und unter vermindertem Druck destilliert. Ohne Vorlauf ging unter 12 mm Druck bei 147° das Säurechlorid über. Ausbeute: 11 gr.

1,8-Diphenyloktan-1,8-dion

ist schon durch L'Etaix[3]) bekannt geworden.

Bei der Darstellung des Diketons verfuhr ich ebenso wie Veckenstedt bei der Gewinnung des 1,10-Diphenyldeka-1,10-dions.

1) Ber. **43** 177 (1910).
2) Sauernheimer, Diss. Göttingen 1910, pag. 37.
3) A. ch. **9** (7) 309.

10 gr Korksäurechlorid wurden mit 40 gr Benzol vermischt und im Laufe von 10 Minuten in kleinen Portionen 13,5 gr feingepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt. Sofort setzte eine lebhafte Reaktion ein, nach deren Abflauen ich noch 5—6 Stunden bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung auf einem Wasserbad auf 40—50° erwärmte. Das erkaltete, zu einer dicken rotbraunen Masse erstarrte Reaktionsgemisch wurde vorsichtig mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure zersetzt; die Benzollösung des Reaktionsproduktes wurde im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt. Dann wurde das Benzol abgeblasen. Das zurückbleibende schwere Öl erstarrte beim Erkalten zu einer harten, gelblich weißen Masse, welche abfiltriert, fein gerieben und auf dem Wasserbade einige Zeit mit Sodalösung digeriert wurde. Die Lösung wurde nach dem Erkalten vom ungelösten Keton abfiltriert, und die Hauptmenge desselben ohne weitere Reinigung in das Dioxim übergeführt; der Rest ergab aus Alkohol umkristallisiert weiße Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 85° in Übereinstimmung mit den Angaben L'Etaixs. Beim Ansäuern des soda-alkalischen Filtrates schied sich die schon von demselben Autor aufgefundene ω-Benzoylheptylsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ (Schmelzpunkt 78°) ab. Ausbeute an Diketon: 12 gr, an Säure etwa 2 gr.

1,8-Diphenyl-1,8-dioximido-oktan,
$C_6H_5C(:NOH).(CH_2)_6.C(:NOH).C_6H_5$,

ist gleichfalls schon von L'Etaix beschrieben. Ich gewann es, wie folgt: 12 gr Diphenyloktandion wurden in siedendem absoluten Alkohol gelöst und zu dieser Lösung neben 10,5 gr calcinierter Soda 10,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat in wässeriger Lösung hinzugefügt. Nach vierstündigem Kochen auf dem Wasserbade wurde das beim Erkalten auskristallisierte Oxim, welches im Alkohol

schwer löslich ist, abfiltriert und zur Reinigung vom Kochsalz und überschüssigem Natriumkarbonat auf dem Filter mit Wasser tüchtig ausgewaschen. Der Rest wurde aus der alkoholischen Mutterlauge durch Wasser ausgefällt. Ausbeute: 11 gr.

1,8-Diphenyl-1,8-diamidooktan.

$C_6H_5 . CH(. NH_2) . (CH_2)_6 . CH(. NH_2) . C_6H_5.$

10 gr gut getrocknetes Dioxim wurden in 300 gr über Ätzkalk destilliertem Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und in die siedende Flüssigkeit allmählich 20 gr Natrium eingetragen. Die erkaltete Lösung wurde vorsichtig mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterzogen. Nachdem aller Alkohol vertrieben war, schieden sich 4 gr regenerierten Diketons aus, welche abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde mit Natronlauge übersättigt, der Flüssigkeit durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther das Diamin entzogen und über Pottasche getrocknet. Da es mir in erster Linie darauf ankam, Diphenyloktan zu erhalten, so sah ich von einer näheren Untersuchung der kostspieligen Base ab und wandelte das Rohprodukt ohne weiteres um in

1,8-Diphenyl-$\Delta^{1,7}$-oktadien.

$C_6H_5 . CH : CH . (CH_2)_4 . CH : CH . C_6H_5.$

Sie wurde nach dem Abdestillieren ebenso wie das Diphenyl-diamidohexan in das Phosphat verwandelt und letzteres der trocknen Destillation unterworfen. Dabei destillierte das gebildete Diphenyl-oktadien bei 210—220° (12 mm) in die angeschmolzene Vorlage und verdichtete sich hier zu einer weißen Kristallmasse. Es ist leicht löslich in Äther und Alkohol. Aus letzterem kristallisiert es in feinen Blättchen, die bei 61—62° schmelzen. Um möglichst wenig von der wertvollen Substanz zu verlieren, analysierte ich den Körper nicht, sondern stellte zu seiner näheren Charakterisierung sogleich

1,8-Diphenyl-1,2,7,8-tetrabromoktan
$C_6H_5 . CHBr . CHBr . (CH_2)_4 . CHBr . CHBr . C_6H_5$
dar:

Zu 0,9 in 10 ccm trocknem Schwefelkohlenstoff gelösten Diphenyloktadiens wurde 1 gr Brom, welches durch 10 ccm desselben Lösungsmittels verdünnt war, hinzugefügt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb ein weißer Körper, nicht löslich in Äther, schwer in heißem Alkohol. Aus Essigester bekam ich ihn in leichten glänzenden, schuppigen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 196°.

0,1412 gr Subst. gaben 0,1825 gr AgBr

$C_{20}H_{22}Br_4$ berechnet: Br: 54,94 %
gefunden: Br: 55,00 %.

1,8-Diphenyloktan.
$C_6H_5 . (CH_2)_8 . C_6H_5$.

Diphenyloktadien nimmt bei der Hydrierung nach Paal in methylalkoholischer Suspension rapide Wasserstoff auf; der gesättigte Kohlenwasserstoff ging in üblicher Weise isoliert unter 12 mm Druck bei 215° über; er gab, wie vorauszusehen, mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung keine Entfärbung mehr. Ausbeute quantitativ.

0,2054 gr Subst. gaben 0,6764 gr CO_2, 0,1825 gr H_2O

$C_{20}H_{26}$ berechnet: C: 90,16 % H: 9,84 %
gefunden: C: 89,82 % H: 9,94 %.

c) ω, ω'-Diphenyldekan.
$C_6H_5 . (CH_2)_{10} . C_6H_5$.

1,10-Diphenyldekan-1,10-dion.

Die Gewinnung dieses Ketons, sowie die Darstellung des dazu benutzten Sebacinsäurechlorids hat Veckenstedt[1]) ausführlich beschrieben. Ich habe seinen Beob-

1) Diss. Göttingen 1912, pag. 60 ff.

achtungen nichts hinzuzufügen. Unbekannt dagegen war bis jetzt das

1,10-Diphenyl-1,10-dioximidodecan.

$C_6H_5 . C : (NOH) . (CH_2)_8 . C : (NOH) . C_6H_5$.

Gleiche Gewichtsmengen 1,10-Diphenyldecan-1,10-dion, Hydroxylaminchlorhydrat, welches zuvor in möglichst wenig Wasser gelöst war, und wasserfreie Soda wurden in alkoholischer Lösung unter Rückfluß 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde in Wasser gegossen, und der aus dem Dioxim bestehende Niederschlag abfiltriert. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich es in Form gelblich weißer Nadeln, deren Schmelzpunkt ich bei 120°—121° fand.

0,1677 gr Subst. gaben 12,00 ccm N bei 750 mm und 17°.

$C_{22}H_{28}N_2O_2$ berechnet: N: 7,97 %
gefunden: N: 8,05 %.

1,10-Diphenyl-1,10-diamidodecan.

$C_6H_5 . CH(NH_2) . (CH_2)_8 . CH(NH_2) . C_6H_5$.

15 gr des oben beschriebenen Dioxims wurden in 375 gr über CaO destilliertem absolutem Alkohol gelöst und in der Siedehitze mit 25 gr Natrium reduziert. Nach vorsichtigem Ansäuren der Lösung mit verdünnter Salzsäure wurde durch Einleiten eines Wasserdampfstromes der Alkohol entfernt und von dem sich beim Erkalten ausscheidenden regenerierten Diketon (5 gr) abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Natronlauge übersättigt, und die freie Base nach dem Ausäthern über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Das Diamin siedet bei der Destillation unter vermindertem Druck (18 mm) um 260° und ist ein farbloses Öl, das infolge seiner stark basischen Eigenschaften begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht. Es gelang mir daher bei seiner Analyse nicht, befriedigende Werte zu erhalten.

Zur Charakterisierung des Diamins stellte ich folgende Abkömmlinge daraus dar:

1) Dibenzoyl-diamidodiphenyldecan.

$C_6H_5.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH.C_6H_5$

$NH.CO.C_6H_5$ $C_6H_5.CO.NH.$

1,6 gr Diamin wurden in 16 gr Pyridin gelöst und mit 2,8 gr Benzoylchlorid versetzt. Nach kurzem Stehen schied sich neben salzsaurem Pyridin die Hauptmenge des Reaktionsproduktes aus, welches nach dem Absaugen auf dem Filter durch Waschen mit Alkohol und Äther von Pyridinchlorhydrat befreit wurde. Der Rest der Benzoylverbindung wurde aus dem Filtrat durch verdünnte Essigsäure niedergeschlagen. Durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt, bildet das Produkt einen feinen, leichten Kristallstaub, der bei 198—199° sich verflüssigt.

0,1054 gr Subst. gaben 0,3140 gr CO_2, 0,0715 gr H_2O.

$C_{36}H_{40}N_2O_2$ berechnet: C: 81,15% H: 7,58%

gefunden: C: 81,25% H: 7,66%.

2) 1,10-Diphenyl-1,10-dicarbamidodecan.

$C_6H_5.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH.C_6H_5.$

$NH.CO.NH_2$ $NH.CO.NH_2$

1,6 gr Base wurden in 1 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und mit Wasser auf das zehnfache Volumen verdünnt. Dieser Lösung wurden 0,8 gr Kaliumcyanat hinzugesetzt und darauf eine wässerige Lösung von Natriumacetat (2 gr in 20 ccm H_2O). Ich bekam so einen zunächst öligen Niederschlag, der durch mehrmaliges Umlösen aus Ätheralkohol weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 184° ergab.

0,1460 gr Subst. gaben 0,3783 gr CO_2; 0,1123 gr H_2O.

$C_{24}H_{34}O_2N_2$ berechnet: C: 70,20% H: 8,35%

gefunden: C: 70,67% H: 8,60%.

1, 10-Diphenyl-$\Delta^{1.9}$-decadien.

$C_6H_5 . CH : CH . (CH_2)_6 . CH : CH . C_6H_5$.

Im Kolben mit angeschmolzener Vorlage wurde das Diphenyl-diamidodecan mit Phosphorsäurelösung neutralisiert und unter vermindertem Druck im Wasserbade zur Trockne gedampft. Bei der nachfolgenden Destillation im Vacuum ging bei 250—260° das Diäthylen als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage zum größten Teil in weißen Nadeln erstarrte. Sie wurden von öligen Beimengungen durch Abpressen auf Ton befreit und durch Umkristallisieren aus Alkohol oder aus Eisessig gereinigt. Danach verflüssigte sie sich bei 53°. 15 gr Base gaben 10 gr Kohlenwasserstoff.

0,1487 gr Subst. gaben 0,4951 CO_2, 0,1210 gr H_2O.

$C_{22}H_{26}$ berechnet: C: 90,97% H: 9,03%

gefunden: C: 90,81% H: 9,10%.

1, 10-Diphenyl-1, 2, 9, 10-tetrabromdecan.

$C_6H_5 . CHBr . CHBr . (CH_2)_6 . CHBr . CHBr . C_6H_5$.

Zu einer Lösung von 1 gr Diphenyldekadien in 10 ccm Schwefelkohlenstoff wurde die berechnete Menge Brom durch Schwefelkohlenstoff verdünnt hinzufließen gelassen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein fester Körper zurück, der durch Auskochen mit Äther von anhaftenden Schmieren befreit und aus absolutem Alkohol, oder besser aus Essigester umkristallisiert wurde. Er bildete dann weiße Nadeln, die bei 164°—165° schmolzen.

0,1678 gr Subst. gaben 0,2079 gr AgBr.

$C_{22}H_{26}Br_4$ berechnet: Br: 52,43%

gefunden: Br: 52,72%.

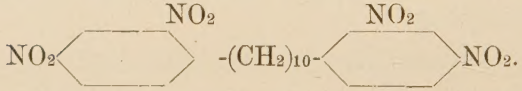
1, 10-Diphenyldekan $C_6H_5.(CH_2)_{10}.C_6H_5$.

Einige Gramm Diphenyldekadien wurden in methylalkoholischer Lösung mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium geschüttelt, nach dem Aufhören der H_2-Absorption das hydrierte Produkt in gewohnter Weise aus der Lösung gewonnen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum rektifiziert. Unter 12 mm Druck destillierte das Diphenyldekan bei 234° über als eine wasserhelle Flüssigkeit, welche in der Kältemischung fest wird und sich bei 16—17° wieder verflüssigt.

0,1652 gr gaben 0,5421 gr CO_2, 0,1514 gr H_2O.

$C_{22}H_{30}$ berechnet: C: 89,72% H: 10,28%
gefunden: C: 89,48% H: 10,25%.

2, 4, 2', 4'-Tetranitrodiphenyldekan.



1,1 gr Diphenyldecan wurden in derselben Weise wie Diphenylpentan nitriert. Beim Eingießen in Eiswasser schied das Reaktionsgemisch ein Öl ab, das nach längerem Stehen so weit erstarrte, daß es sich abfiltrieren ließ. Durch häufiges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol von sehr viel harzigen Nebenprodukten befreit, gab es gelblich weiße Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 63° lag.

0,1479 gr Subst. gaben 0,3015 gr CO_2, 0,0746 gr H_2O.

$C_{22}H_{26}O_8N_4$ berechnet: C: 55,68% H: 5,52%
gefunden: C: 55,60% H: 5,64%.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Äther und Eisessig, sehr schwer in Ligroin und kaltem Alkohol.

1, 10-Diphenyl-1, 10-dioxy-dekan.

$C_6H_5 . CH(OH) . (CH_2)_8 . CH(OH) . C_6H_5$.

7 gr Diphenyldiketodekan wurden in 250 gr siedendem Alkohol gelöst, mit 8 gr Natrium reduziert.

Nach dem Abblasen des Alkohols wurde die dunkelgefärbte ölige Masse mit Äther extrahiert, über Pottasche getrocknet und destilliert. Bei 250° und einem Druck von 15 mm ging das Glykol als farbloses Öl über; es erstarrte zu einem Kristallbrei, welcher durch Umkristallisieren aus Ligroin weiter gereinigt wurde, und bildete weiße verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 70—72°.

0,1644 gr Subst. gaben 0,4880 gr CO_2, 0,1353 gr H_2O.

$C_{22}H_{30}O_2$ berechnet: C: 81,14% H: 9,29%

gefunden: C: 80,96% H: 9,21%.

ω, ω'-Diphenyldekadien aus 1, 10-Diphenyl-1, 10-dioxydekan.

Einige Gramm des Glycols wurden mit der doppelten Menge entwässerten Chlorzinks in üblicher Weise unter vermindertem Drucke erhitzt. Nach einiger Zeit destillierte ein Öl über, welches nur zum kleinen Teil kristallinisch erstarrte. Ich löste es in Schwefelkohlenstoff und fügte solange mit dem gleichen Lösungsmittel verdünntes Brom hinzu, als noch Entfärbung eintrat. Dann ließ ich den Schwefelkohlenstoff freiwillig verdunsten. Dabei blieb ein Rückstand, der durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt bei 164—165° schmolz und sich dadurch wie durch seine sonstigen Eigenschaften als 1, 10-Diphenyltetrabromdecan erwies.

Lebenslauf.

Ich, Johannes Wollemann, wurde am 7. November 1888 zu Geitelde im Herzogtume Braunschweig als Sohn des damaligen Pastoren, jetzigen Generalsuperintendenten zu Gandersheim Bruno Wollemann geboren.

Ostern 1900 kam ich auf das Gymnasium zu Goslar, das ich Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im S.-S. 1908 wurde ich in Tübingen immatrikuliert, wo ich vier Semester Chemie studierte. Darauf wandte ich mich im S.-S. 1910 nach Göttingen, um hier meine Studien zu beenden.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Privatdozenten besucht.

In Tübingen: Adickes, Bülow, Kliegl, v. Koken †, Paschen, Rietschel †, Wedekind, Weinland, Wislicenus.

In Göttingen: Borsche, Koch, Kötz, Pompeckj, Riecke, Tammann, Wallach.

Allen meinen hochverehrten Lehrern weiß ich mich zu stetem Dank verpflichtet.